



HAL
open science

Substitution du plomb par l'étain dans des nanocristaux de pérovskites halogénées

Baptiste Roselli, Stéphanie Pouget, Dmitry Aldakov, Peter Reiss

► To cite this version:

Baptiste Roselli, Stéphanie Pouget, Dmitry Aldakov, Peter Reiss. Substitution du plomb par l'étain dans des nanocristaux de pérovskites halogénées. JPH 2019 - 5èmes Journées des pérovskites halogénées, Mar 2019, Limoges, France. . hal-04018887

HAL Id: hal-04018887

<https://hal.science/hal-04018887>

Submitted on 8 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Substitution du plomb par l'étain dans des nanocristaux de pérovskites halogénées

Baptiste Roselli,¹ Stéphanie Pouget,² Dmitry Aldakov,¹ Peter Reiss¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG/SyMMES/STEP, 38000 Grenoble

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG/MEM/SGX, 38000 Grenoble

Contact: baptiste.roselli@cea.fr



Contexte

Les nanocristaux de pérovskites halogénées présentent une forte photoluminescence sans nécessité de passiver leur surface par une coquille inorganique tel que c'est le cas des quantum dots classiques.¹ Leur spectre d'émission peut être modulé avec la composition ou par l'effet de confinement quantique en ajustant la taille. La composition la plus courante pour les nanocristaux de pérovskites halogénées est $APbX_3$ (avec A = méthylammonium, MA ; formamidinium, FA ; Cs et X = Cl, Br ou I), par exemple $CsPbBr_3$ ou $FAPbI_3$.

Pour rechercher des alternatives au plomb (élément toxique), Sn^{2+} est envisageable car isoélectronique et ayant un rayon anionique (118 ppm) proche de celui de Pb^{2+} (119 ppm).² De ce fait la substitution ne modifie pas les calculs géométriques déterminant le facteur octaédrique et le facteur de tolérance qui définissent le domaine de stabilité de la structure pérovskite 3D. Cependant la substitution du plomb par l'étain dans les pérovskites halogénées peut détériorer leur stabilité car Sn^{2+} a une forte tendance à s'oxyder en Sn^{4+} , par exemple en présence d'humidité.³ Au contraire, dans le cas du plomb l'état divalent est stabilisé par des effets relativistes (« doublet inerte 6s »). L'instabilité de l'étain divalent peut par exemple conduire à la formation de la phase jaune Cs_2SnI_6 dans des tentatives de synthèse de la phase noire $CsSnI_3$.⁴ De plus, l'intensité de photoluminescence rapportée pour des systèmes contenant de l'étain est généralement plus faible que pour les nanocristaux à base de plomb. La présence d'étain augmente le nombre de défauts et ceux-ci génèrent, contrairement au cas du plomb (« defect-tolerant ») des états électroniques dans le gap piégeant les porteurs photo-générés et réduisant ainsi le rendement quantique de fluorescence.⁵ **Nos recherches se concentrent sur des approches pour pallier au manque de stabilité et à la perte de photoluminescence dans des nanocristaux de pérovskites halogénées contenant de l'étain $APb_xSn_{1-x}X_3$ (x = 0..0.9 ; A = Cs, FA ; X = Br, I). Un deuxième objectif est de décaler le spectre de photoluminescence le plus possible vers des plus grandes longueurs d'onde dans le but de concevoir des émetteurs proche infrarouge efficaces.**

Nos résultats démontrent l'importance du ratio Pb:Sn : si la proportion d'étain dépasse 90% le produit se dégrade très rapidement pendant les étapes de purification. Selon des travaux dans la littérature, le ratio optimal se situe autour de 60% d'étain.³ De plus, l'utilisation de la trioctylphosphine (TOP) comme ligand pour la complexation des précurseurs SnI_2 et PbI_2 semble être un bon point de départ pour ne pas affecter la stabilité des réactifs avant la réaction. Bien que ces travaux ont conduit à des nanocristaux de $Cs(Pb_{0.4}Pb_{0.6})I_3$ stables pendant 150 jours le rendement quantique de fluorescence reste faible, entre 0,3 et 3 %.

Approche :

Afin de prédire la stabilité des nouveaux composés AMX_3

$$\text{leur facteur de tolérance } t_n = \frac{\sum_{i=1}^n (r_{A^i} + r_{X^i})}{\sqrt{2} \sum_{i=1}^n (r_{M^i} + r_{X^i})}$$

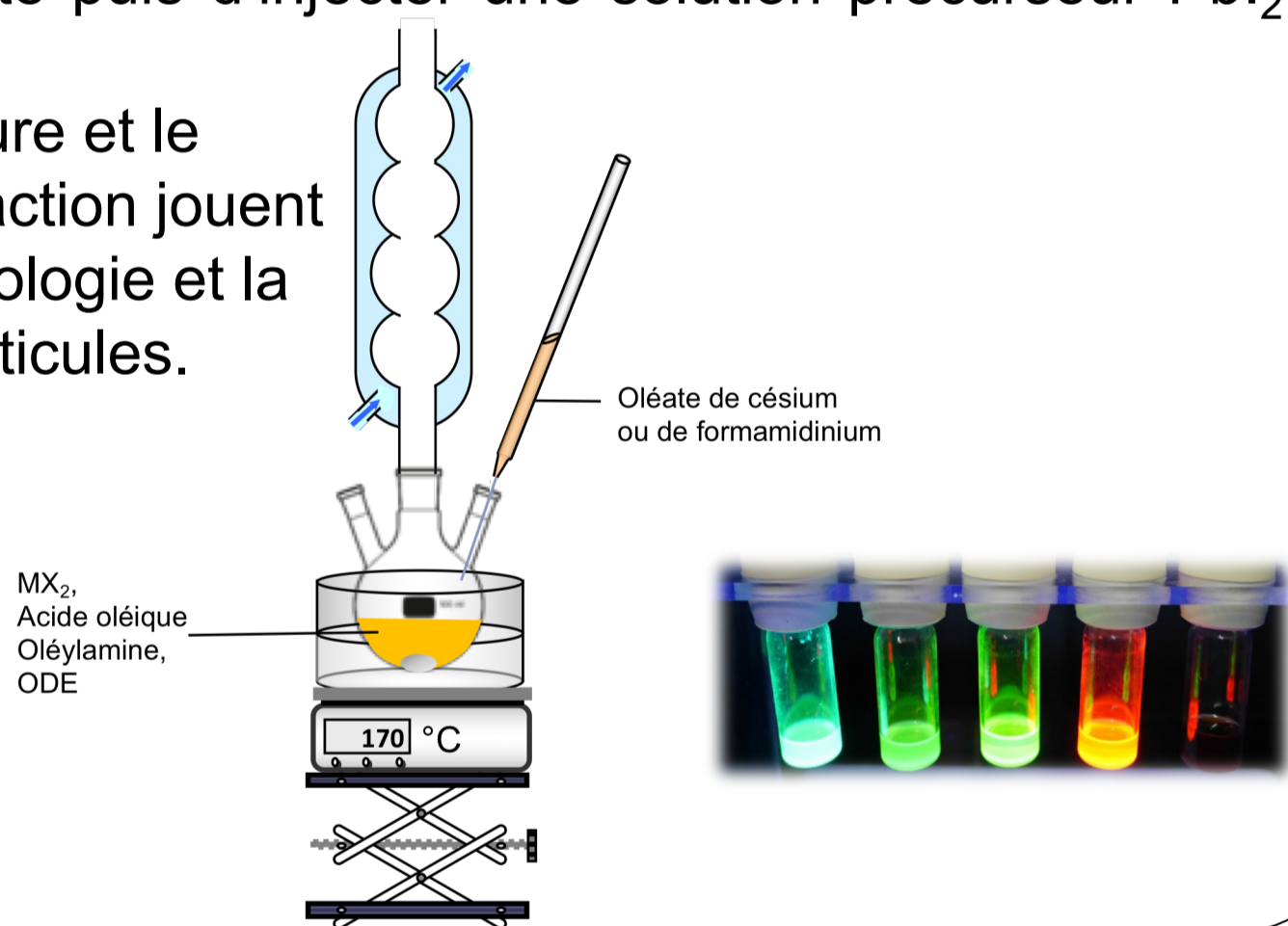
$$\text{et facteur octaédrique } \mu_n = \frac{\sum_{i=1}^n r_{M^i}}{\sum_{i=1}^n r_{X^i}}$$

ont été calculés en utilisant des rayons ioniques tabulés.² Ces calculs montrent que les pérovskites inorganiques iodées ($CsMI_3$), à priori particulièrement intéressantes pour combiner émission infrarouge et stabilité, ne se situent pas dans la zone de stabilité définie par les facteurs géométriques ($t_n > 0,88$, $\mu_n > 0,41$). Pour cette raison, des compositions à halogènes mixtes (Br/I) ont été étudiées ainsi que des pérovskites impliquant des cations organiques plus grands (FA) telles que $Cs_xFA_{1-x}Pb_ySn_{1-y}I_3$.

Protocole : En utilisant la méthode d'injection à chaud on solubilise des sels type MX_2 (M = Sn, Pb) en présence des ligands (acide oléique et oléylamine) puis on injecte A sous forme d'oléate à une température variant de 140 à 170°C. On laisse réagir 5 à 60 secondes puis le ballon est refroidi avec un bain de glace. Un dérivé de cette méthode est de solubiliser l'acétate de A dans le ballon avec les ligands pour former l'oléate puis d'injecter une solution précurseur PbI_2 - SnI_2 -TOP.

La température et le temps de réaction jouent sur la morphologie et la taille des particules.

Montage :

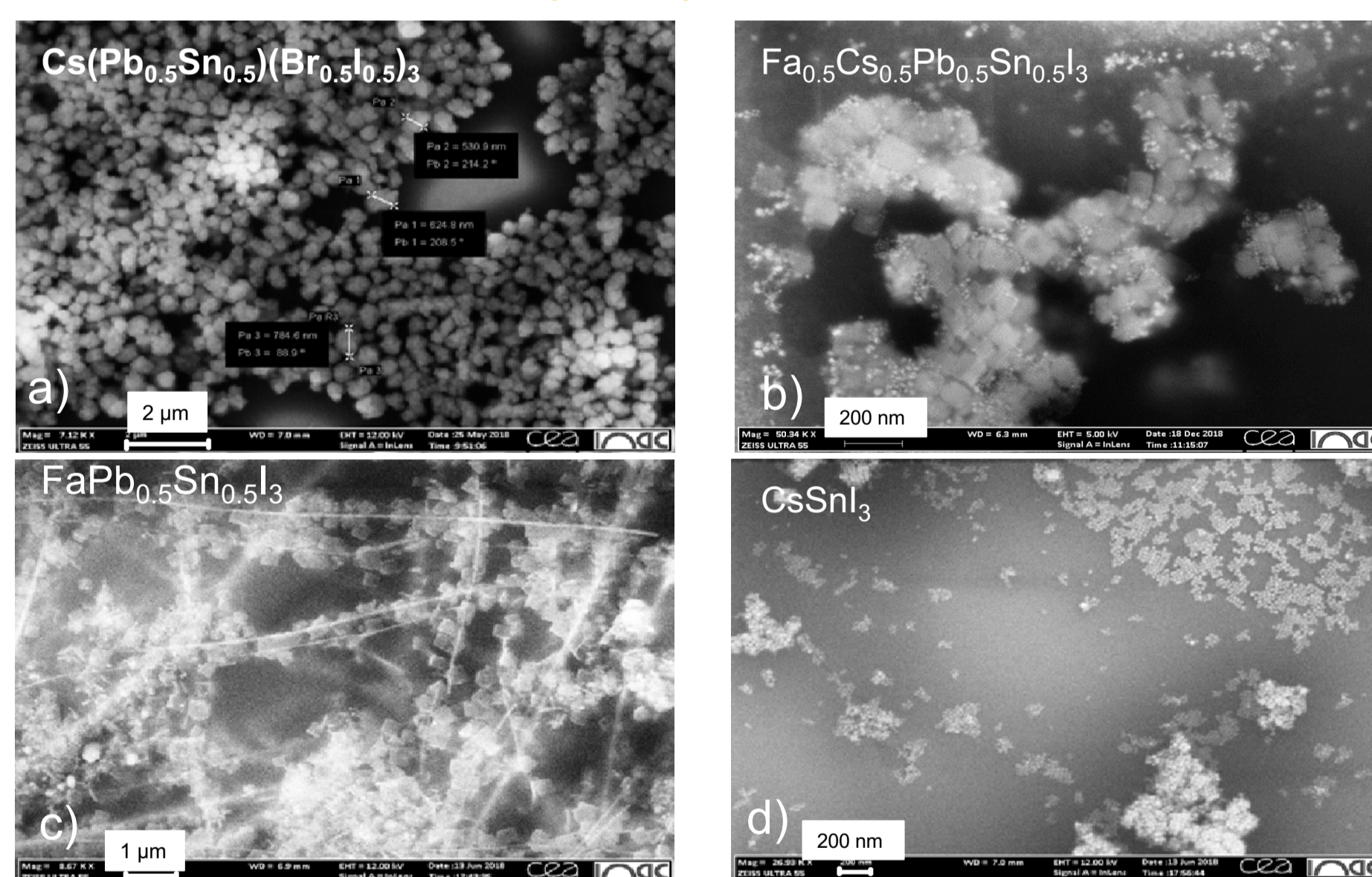
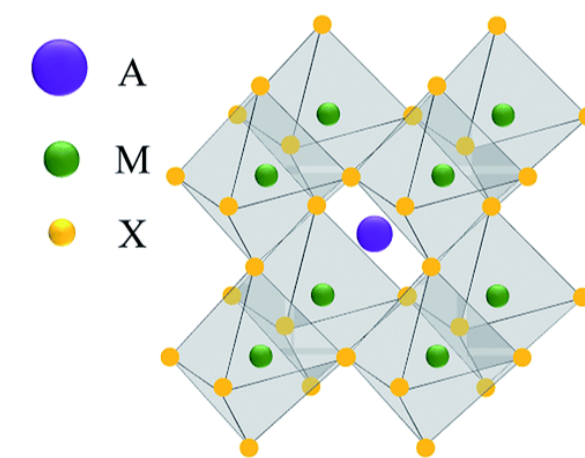


Photoluminescence :

La largeur de la bande interdite est inversement proportionnel à la quantité de iode dans des pérovskites à halogènes mixtes Br/I. On observe un décalage du pic de fluorescence vers le bleu quand on baisse la température de la synthèse, visible dans la synthèse avec un ratio 50:50 de Pb: Sn. Ceci indique la formation des nanocristaux plus petits présentant des effets de confinement quantique.

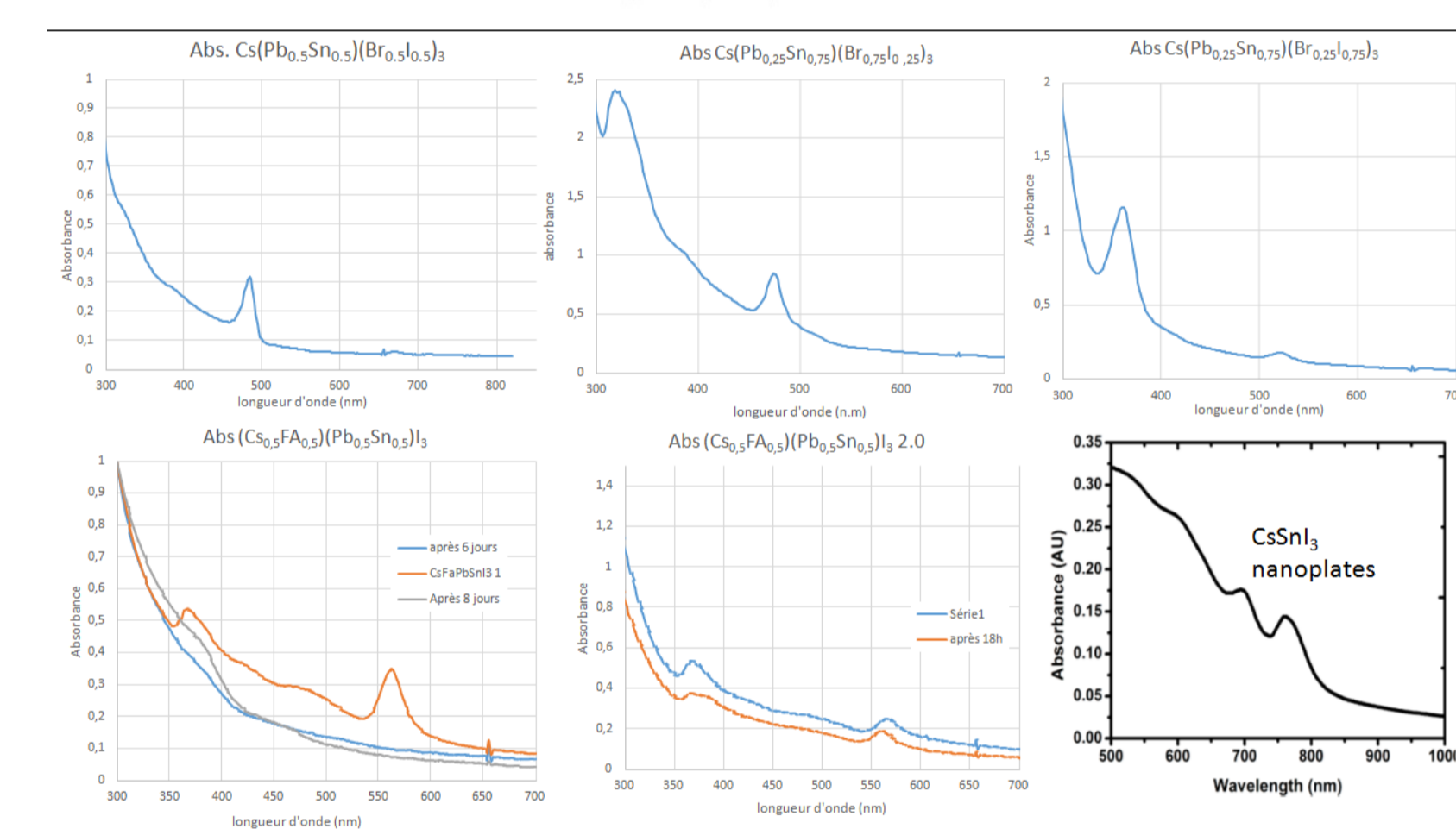
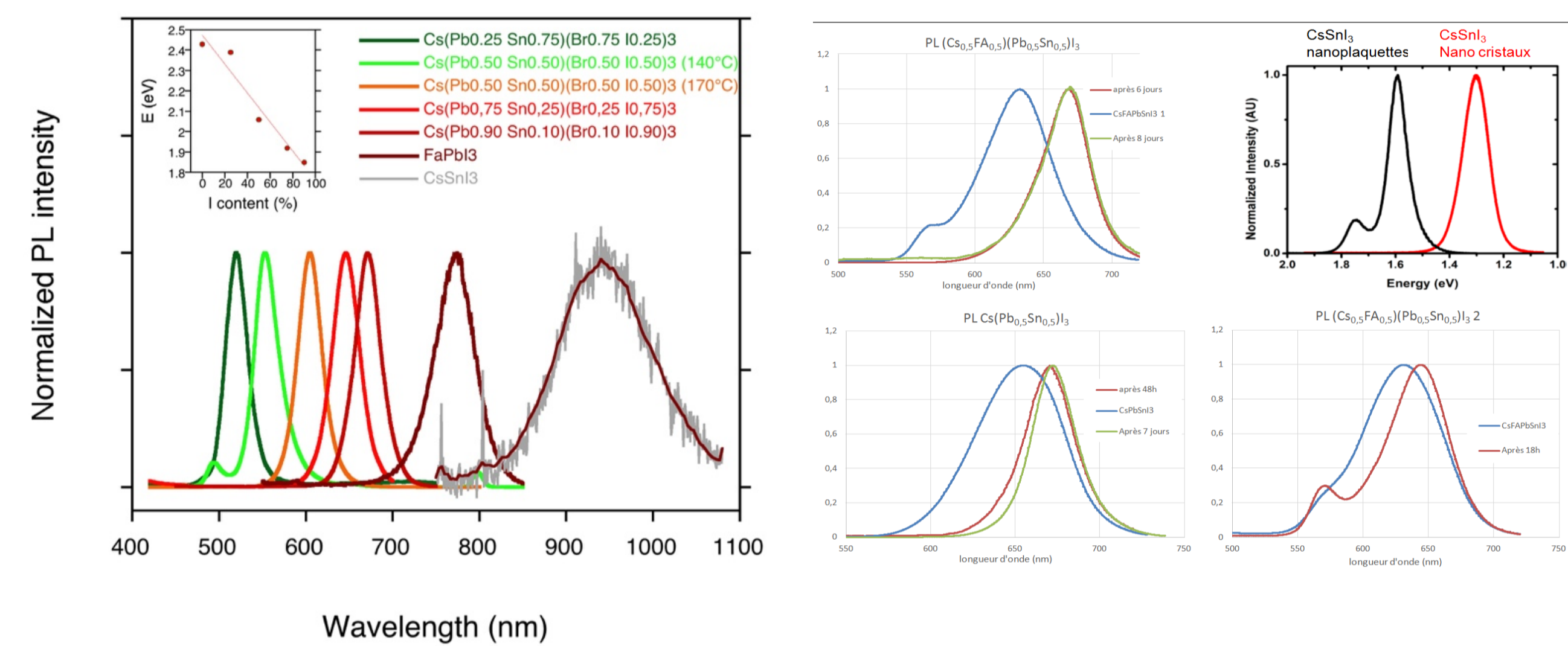
La conservation à l'air ambiant entraîne un décalage de la longueur d'onde d'émission vers le bleu sans affecter le rendement quantique (70-85%). Ce comportement est attribué à la perte de l'iode dans la composition.

$CsSnI_3$ possède le plus petit gap de tous les matériaux testés, sa luminescence se situe à 940 nm (1,32 eV, largeur de raie : 176 meV) contre 774 nm (1,60 eV, largeur de raie à mi-hauteur : 108 meV) pour $FAPbI_3$.



Caractérisation MEB :

Sur ces quatre images, on peut observer différentes morphologies : nanoparticules, nanoplaquettes et nanofils. Les synthèses ont toutes été réalisées à 170°C. En plus de la température, le ratio Pb:Sn, le temps de réaction et la vitesse d'injection ont un impact sur la morphologie.

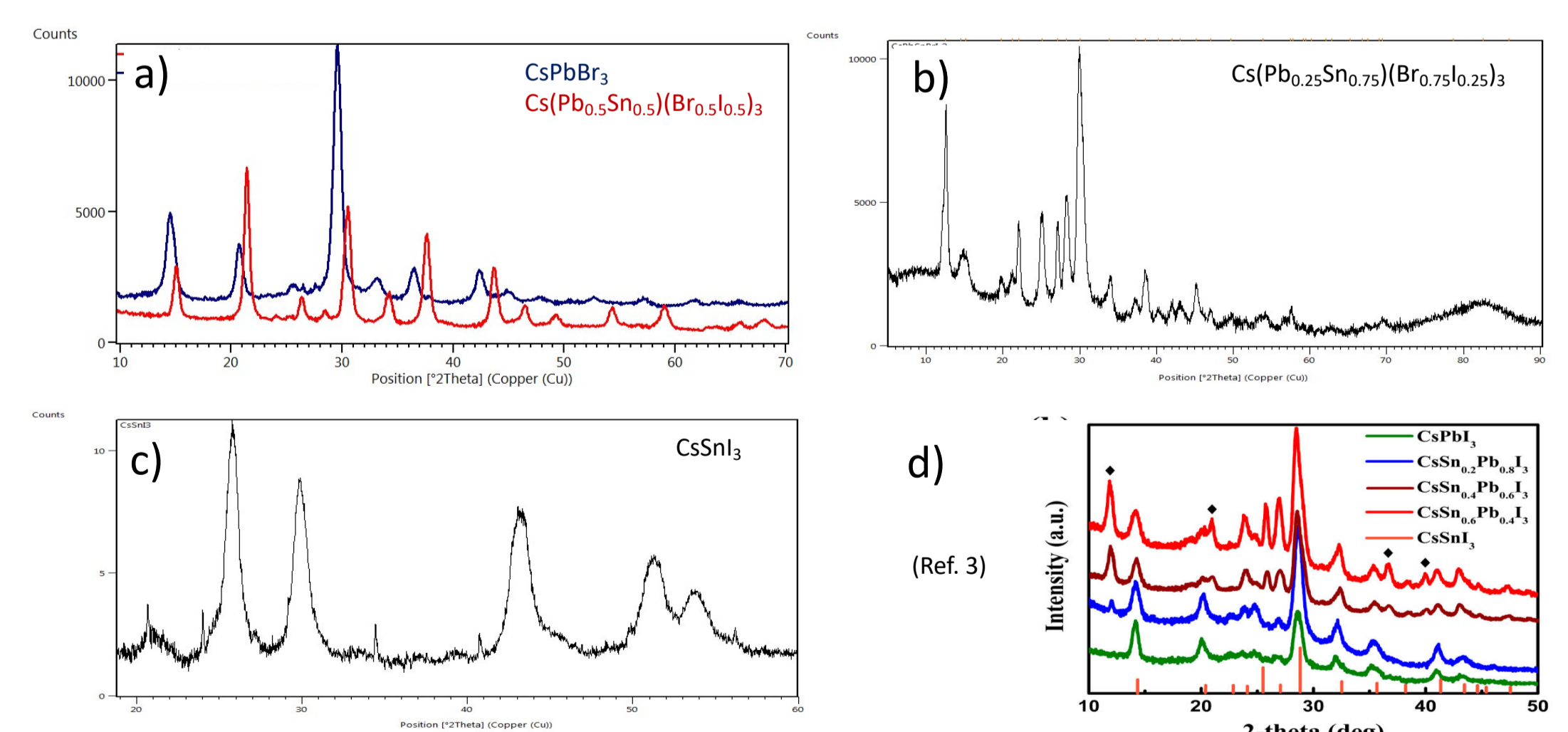


Absorption UV-vis :

La plupart des spectres présentent un ou plusieurs pic(s) bien défini(s) avec un décalage de Stokes relativement élevé, associés à une absorption à plus faible énergie (« Urbach tail ») indiquant du désordre électronique

Diffraction des rayons X :

La DRX sur poudre (Cu Kα) révèle que les composés avec max. 50% d'étain et halogènes mixtes (a) cristallisent comme le $CsPbBr_3$ dans une structure orthorhombique ($Pnma$). En augmentant le taux d'étain une nouvelle structure est formée, (b) cohérente avec celle observée en Réf. 3 (d) pour des systèmes à un seul halogène (iode). Les nanocristaux de $CsSnI_3$ présentent un diffractogramme (c) indicatif de l'oxydation du produit pendant la mesure (Cs_2SnI_6).



Conclusion et perspectives :

L'introduction de l'étain dans la synthèse des nanocristaux AMX_3 a une forte influence sur la quasi-totalité de leurs propriétés. Dans les systèmes inorganiques à halogènes mixtes $Cs(Sn_xPb_{1-x})(Br_{1-y}I_y)_3$ la structure orthorhombique est préservée pour $x=0-0,5$. Toutefois la formation d'agrégats contrôlés de nanocristaux est observée (Fig. MEB a). Ces systèmes montrent une forte luminescence à 600 nm qui se décale jusqu'à 520 nm en exposant l'échantillon à l'air. Les nanocristaux de $CsSnI_3$ présentent une fluorescence dans le proche infrarouge (940 nm), cependant avec un rendement quantique faible (<1%) et une forte sensibilité à l'oxydation. On constate une forme cubique avec une taille moyenne de 20 nm et une faible dispersion en taille (Fig. MEB d).

Dans le cas des nanocristaux hybrides contenant FA (ou un mix de Cs et FA) au site A des changements morphologiques sont observés (Fig. MEB b et c). Selon les conditions réactionnels la formation des nanoplaquettes ou des nanofils peut avoir lieu, mais l'obtention des produits d'une phase pure reste un challenge.

La suite de ces études s'inscrit dans l'amélioration de la synthèse dans le but i) d'obtenir une photoluminescence efficace dans le proche infrarouge, ii) de remplacer le plomb partiellement ou totalement dans les nanocristaux de pérovskites halogénées tout en contrôlant leur taille et forme, iii) d'augmenter la stabilité des systèmes obtenus. La littérature montre que la stabilité des nouvelles phases formées dans les systèmes mixtes Sn/Pb peut être intrinsèquement largement améliorée par rapport aux structures monométalliques.^{3,5}

Références :

- Aldakov, D. & Reiss, P. Safer-by-Design Fluorescent Nanocrystals: Metal Halide Perovskites vs Semiconductor Quantum Dots. J. Phys. Chem. C, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.102812228> (2019).
- Shannon R., Acta Cris., 1976, 32, p.751, Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. Chemical Science 2016, 7, 4548-4556.
- Noguchi, H.; Shen, Q. et al. Colloidal Synthesis of Air-Stable Alloyed $CsSn_{1-x}Pb_xI_3$ Perovskite Nanocrystals for Use in Solar Cells. J. Amer. Chem. Soc., 2017, 139, 16708-16719
- Chung, I.; Song, J.-H.; Im, J.; Androulakis, J.; Malliakas, C. D.; Li, H.; Freeman, A. J.; Kenney, J. T.; Kanatzidis, M. G. $CsSnI_3$: Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8579-8587.
- Mehta, A.; Im, J.; Kim, B. H.; Min, H.; Nie, R.; Seok, S. I. Stabilization of Lead-Tin Alloyed Inorganic-Organic Halide Perovskite Quantum Dots. ACS Nano 2018, 12, 12129-12139.
- Wong, A. B.; Bekenstein, Y.; Kang, J.; Kley, C. S.; Kim, D.; Gibson, N. A.; Zhang, D.; Yu, Y.; Leone, S. R.; Wang, L.-W.; Alivisatos, A. P.; Yang, P. Strongly Quantum Confined Colloidal Cesium Tin Iodide Perovskite Nanoplates: Lessons for Reducing Defect Density and Improving Stability. Nano Lett. 2018, 18, 2060-2066.

Remerciements :

ANR : projets SuperSansPlomb et PERSIL
CEA : projet DSM-Energie Apéro

